

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-166124

(43)Date of publication of application : 13.06.2003

(51)Int.Cl.

D01F 6/92

A41G 3/00

C08K 5/00

C08L 67/02

(21)Application number : 2001-357640 (71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM
IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.11.2001 (72)Inventor : KOWAKI TOSHIHIRO
MASUDA TOSHIYUKI
SHIGA TOYOHICO

(54) FLAME-RETARDANT POLYESTER-BASED FIBER AND ARTIFICIAL HAIR
GIVEN BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant polyester-based fiber having excellent flame retardancy, drip-proofing properties, and setting properties, without being deteriorated in heat resistance in physical properties of the fiber, such as strength and elongation which the polyester fiber has, and to provide artificial hair by using the same.

SOLUTION: This flame-retardant polyester-based fiber is obtained by adding or copolymerizing (C) a non-halogenous flame retardant to or with a composition comprising (A) a polyester in an amount of 85-60 wt.% and (B) a polyarylate in an amount of 15-40 wt.%, wherein the polyester (A) comprises at least one kind of polyester selected from a polyalkylene terephthalate and a copolyester consisting mainly of the polyalkylene terephthalate. The polyester fiber preferably has the maximum heat shrinkage percentage of $\geq 15\%$ at a temperature of $\geq 200^{\circ}\text{C}$.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the artificial hair using fire-resistant polyester fiber and it which were formed from the polyester system constituent containing polyarylate and non halogen system fire retardant.

[0002]

[Description of the Prior Art] The textiles which consist of polyester which makes polyethylene terephthalate or polyethylene terephthalate a subject, Since it has heat resistance and chemical resistance excellent in the high-melting point and the rate of high elasticity, it is widely used for a curtain, matting, garments, a blanket, a sheet place, a tablecloth, a chair tension place, a wall covering material, artificial hair, automobile interior materials, an outdoor type reinforcing member, a safety net, etc.

[0003] a wig and a hair wig -- it attached and MODAKURIRU, polyvinyl chloride, etc. have been conventionally used as human hair and artificial hair in hair products, such as hair, a hair band, and DORU hair. Offer of human hair is becoming difficult and the importance of artificial hair is increasing. Although many MODAKURIRU had been used as an artificial hair raw material taking advantage of the fire-resistant feature, in respect of heat-resistant temperature, it was insufficient. Recent years come and the artificial hair textiles using the textiles which use as the main ingredients the polyester represented by polyethylene terephthalate which is excellent in heat resistance have come to be proposed. However, since the polyester fiber which makes polyethylene terephthalate representation was an inflammable raw material, its fire retardancy was insufficient.

[0004] Conventionally various trials which are going to raise the fire retardancy of polyester fiber are made, and, generally the method of carrying out flameproofing of the halogen series flame retardant to polyester fiber by independent, using together with an antimony compound etc., and adding is known. For example, the method of making polyester fiber contain the halogenation cycloalkane compound of particles, the method of making JP,1-24913,B contain bromine atom content alkyl cyclohexane, etc. are proposed by JP,3-57990,B. However, in a halogen series flame retardant, a dioxin series compound may be generated so much at the time of combustion decomposition, and it is not desirable on an environmental problem. In order to acquire sufficient fire retardancy, it is required to make content treatment temperature into a not less than 150 ** elevated temperature, or, The technical problem that it had to be necessary to make content processing time into a long time or, and a lot of fire retardant had to be used occurred, and there were problems, such as a fall of textiles physical properties, a fall of productivity, and a manufacture cost hike.

[0005] On the other hand, the Lynn system compound etc. which are non halogen system fire retardant are used, and there are a method of carrying out copolymerization of the fire-resistant monomer containing a phosphorus atom to polyester resin as a method of carrying out flameproofing, a method of making polyester fiber contain fire retardant, etc. As a method of carrying out copolymerization of the former fire-resistant monomer, For example, to JP,55-41610,B. To the method which the phosphorus atom is ***** and carries out copolymerization of the thermal stability good phosphorus compounds, and JP,53-13479,B. Combination or the method of carrying out copolymerization is proposed in phosphorus compounds by the polyester which contains a little polyarylates in the method of carrying out copolymerization of the

carboxyphosphinic acid, and JP,11-124732,A.

[0006]As what applied such flameproofing art to artificial hair, the polyester fiber which carried out copolymerization of the phosphorus compounds to JP,3-27105,A, JP,5-339805,A, etc. is proposed, for example. However, since high fire retardancy is required of artificial hair, in order to use these copolymerized polyester for artificial hair, the amount of copolymerization of a phosphorus series flame retardant must be increased, As a result, the heat resistance of polyester falls substantially, although it lights and combustion is not carried out when melt spinning becomes difficult or a flame approaches, it fuses and the serious problem of carrying out a drip occurs.

[0007]As mentioned above, the actual condition is that the artificial hair excellent in both fire retardancy and set nature is not yet obtained.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The technical problem of this invention maintains textiles physical properties, such as the heat resistance of usual polyester fiber, and strong ductility, and there is in providing fire retardancy, set nature, fire-resistant polyester fiber excellent in especially drip-proof nature, and the artificial hair using it.

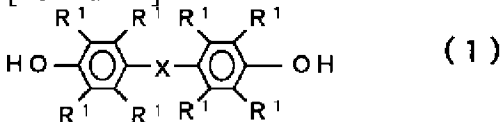
[0009]

[Means for Solving the Problem]It is carrying out melt spinning of the constituent which mixed polyester, polyarylate, and non halogen system fire retardant by a specific ratio, as a result of repeating examination wholeheartedly, in order that this invention persons' may solve said technical problem, and giving fire retardancy and heat contraction nature, Without spoiling the physical properties of usual polyester fiber, it found out that fire retardancy, drip-proof nature, and set nature could be given, and this invention was reached.

[0010]Polyester fiber of this invention polyalkylene terephthalate or polyalkylene terephthalate to namely, a constituent which consists of 85 to 60 % of the weight of polyester (A) which consists of one or more sorts of copolymerized polyester made into a subject, and 15 to 40 % of the weight of polyarylates (B). Non halogen system fire retardant (C) is related with addition or fire-resistant polyester fiber produced by making carry out copolymerization.

[0011]The (A) ingredient as the desirable embodiment Polyethylene terephthalate, It is related with the above-mentioned fire-resistant polyester fiber which is at least one sort of polymer chosen from a group which consists of polypropylene terephthalate and polybutylene terephthalate, and (B) is [a mixture of terephthalic acid, its derivative and isophthalic acid, or its derivative, and] a following general formula (1). : [0012]

[Formula 2]



the inside of a formula, and R¹ -- a hydrogen atom or the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10. X A methylene group, an ethylidene group, an isopropylidene group, a carbonyl group, A sulfonyl group, a 1,3-phenylenediisopropylidene group, or a 1,4-phenylenediisopropylidene group is shown. It is related with the above-mentioned fire-resistant polyester fiber which is the polyarylate obtained from the bisphenol compound expressed. As another desirable embodiment, the (C) ingredient is related with the above-mentioned fire-resistant polyester fiber which was chosen from the group which consists of non halogen system fire retardant expressed with a phosphorus series flame retardant, a silicon compound, a tattered siloxane compound, a nitrogen-containing compound, and low melting glass and which is a kind of compound at least.

[0013]As another desirable embodiment, the above-mentioned fire-resistant polyester fiber is related with fire-resistant polyester fiber which shows not less than 15% of the maximum contraction above 200 °C.

[0014]This invention relates to artificial hair which uses the above-mentioned fire-resistant polyester fiber.

[0015]

[Embodiment of the Invention]Below, this invention is explained in detail.

[0016]Fire-resistant polyester fiber of this invention polyalkylene terephthalate or polyalkylene terephthalate to the constituent which consists of 85 to 60 % of the weight of polyester (A) which consists of one or more sorts of the copolymerized polyester made into the subject, and 15 to 40 % of the weight of polyarylates (B). They are addition or polyester fiber produced by making carry out copolymerization about non halogen system fire retardant (C).

[0017]In this invention, polyester (A) is an ingredient used as fiber-forming base polymer, polyarylate (B) is an ingredient used for a drip-proof nature improvement and fire-resistant improvement, and non halogen system fire retardant (C) is an ingredient used for fire-resistant grant.

[0018]As copolymerized polyester which made the subject polyalkylene terephthalate or polyalkylene terephthalate contained in the polyester (A) used by this invention, The copolymerized polyester which makes a subject polyalkylene terephthalate or these polyalkylene terephthalate, such as polyethylene terephthalate, polypropylene terephthalate, and polybutylene terephthalate, and contains a little copolymerization ingredients is mentioned. considering it as a subject here -- more than 80 mol % -- it says containing.

[0019]As the above-mentioned copolymerization ingredient, isophthalic acid, alt.phthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, Para Feni range carboxylic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, succinic acid, Glutaric acid, adipic acid, SUPERIN acid, azelaic acid, sebacic acid, Polyvalent carboxylic acid, such as dodecanedioic acid, and those derivatives, 5-sodium sulfoisophtharate, The dicarboxylic acid containing sulfonates, such as 5-sodium sulfoisophtharate dihydroxyethyl, and its derivative, A 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, 1,4-cyclohexane dimethanol, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, trimethylolpropane, pentaerythritol, 4-hydroxybenzoic acid, epsilon-caprolactone, etc. are mentioned.

[0020]Said copolymerized polyester should just usually carry out the polycondensation of said copolymerization ingredient to the inside of the main chain of the polyalkylene terephthalate which serves as a subject, and/or a side chain by a publicly known method.

[0021]As an example of said copolymerized polyester, polyethylene terephthalate is made into a subject, for example, The polyester which carried out copolymerization of the ethylene glycol ether of bisphenol A, the polyester which carried out copolymerization of the 1,4-cyclohexane dimethanol, the polyester which carried out copolymerization of the 5-sodium sulfoisophtharate dihydroxyethyl, etc. are mentioned.

[0022]In this invention, the (A) ingredient Polyethylene terephthalate, polypropylene terephthalate, It is desirable and it may be used independently, and in two or more sorts, at least one sort of polyester chosen from the group which consists of polybutylene terephthalate and copolymerized polyester which made them the subject may use it, mixing.

[0023]The intrinsic viscosity of the aforementioned (A) ingredient has the preferred range of 0.4-1.0, and its range of 0.5-0.9 is more preferred. Since melt viscosity becomes low too much by less than 0.4 in intrinsic viscosity, melt spinning becomes difficult or weld between single fibers occurs at the time of the process of extension and heat treatment, or product processing. Conversely, when

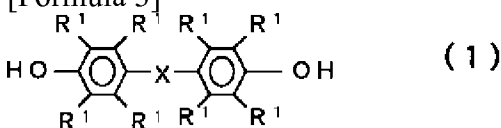
intrinsic viscosity exceeds 1.0, there is a tendency for melt viscosity to become high too much and for melt spinning to become difficult.

[0024]What meant all the aromatic polyester which consists of an aromatic dicarboxylic acid component and an aromatic diol component, and was manufactured by which method of interfacial polymerization, a solution polymerization method, and a melt polymerization method may be sufficient as the polyarylate (B) used by this invention.

[0025]As an aromatic dicarboxylic acid component of the aforementioned (B) ingredient, Terephthalic acid, isophthalic acid, alt.phthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, The dicarboxylic acid containing sulfonates, such as polyvalent carboxylic acid, such as Para Feni range carboxylic acid, and those derivatives, 5-sodium sulfoisophtharate, and 5-sodium sulfoisophtharate dihydroxyethyl, its derivative, etc. are mentioned.

[0026]As an aromatic diol component of the aforementioned (B) ingredient, it is a general formula (1). : [0027]

[Formula 3]



the inside of a formula, and R¹ -- a hydrogen atom or the hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10. X A methylene group, an ethylidene group, an isopropylidene group, a carbonyl group, A sulfonyl group, a 1,3-phenylenediisopropylidene group, or a 1,4-phenylenediisopropylidene group is shown. The dihydric phenols expressed. Resorcinol, hydroquinone, biphenol, bis(4-hydroxyphenyl)methane, Bis(4-hydroxyphenyl)ether, a bis(4-hydroxyphenyl)sulfone, A bis(4-hydroxyphenyl)sulfide, bis(4-hydroxyphenyl)sulfone, Bis(4-hydroxyphenyl)ketone, bis(4-hydroxyphenyl)diphenylmethane, Bis(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzene, bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)methane, Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)methane, bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)ether, A bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfone, a bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfide, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butane, 2,2-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propane, 4,4'-dihydroxy kana phenyl, 3,3',5,5'-tetramethyl 4,4'-dihydroxybiphenyl, 4,4'-dihydroxybenzophenone 4,4'-dihydroxy-diphenyl ether, a 4,4'-dihydroxy-diphenylthioether, etc. can be mentioned.

[0028]It is preferred that it is the polyarylate obtained from a mixture of isophthalic acid, its derivative and terephthalic acid, or its derivative and a compound expressed with a general formula (1) as the aforementioned (B) ingredient.

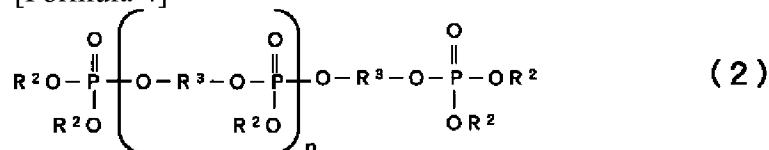
[0029]Intrinsic viscosity of the aforementioned (B) ingredient has the preferred range of 0.4-1.4, and its range of 0.6-1.3 is more preferred. Heat shrinkage rate with intrinsic viscosity sufficient by less than 0.4 is not acquired. When intrinsic viscosity exceeds 1.4, mixing nature with polyester of the (A) ingredient worsens, and is in a tendency to cause a fall of thread breakage at the time of extension and heat treatment, and textiles physical properties, etc.

[0030]Non halogen system fire retardant (C) used by this invention is a phosphorus series flame retardant, a silicone compound, a tattered siloxane compound, a nitrogen-containing compound, and at least one sort of compounds chosen from a group which consists of low melting glass.

[0031](C) There is no limitation in particular in a phosphorus series flame retardant used as an

ingredient, and it can be used if it is the phosphorus series flame retardant generally used, For example, a phosphate system compound, a phosphonate system compound, a phosphinate system compound, a phosphine oxide system compound, a phospho night system compound, a phosphinate system compound, a phosphine system compound, a general formula (2) : [0032]

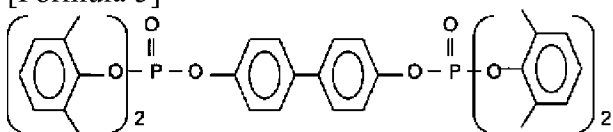
[Formula 4]



(Among a formula, R₂ is a univalent aromatic hydrocarbon group or aliphatic hydrocarbon group, and) n which R₃ which may be the same respectively as for them and may differ is a divalent aromatic hydrocarbon group, and may be the same as for them and may differ when two or more pieces are contained -- 0-15 -- being shown -- the condensed-phosphoric-acid ester system compound etc. which are expressed are raised. These may be used by one sort and may be used combining two or more sorts. Among these, the condensed-phosphoric-acid ester system compound expressed with a general formula (2) is preferred.

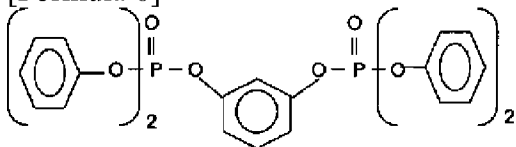
[0033]As an example of a phosphorus series flame retardant, trimethyl phosphate, triethyl phosphate, Tributyl phosphate, Tori (2-ethylhexyl) phosphate, Triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, trixylenyl phosphate, Tris (isopropylphenyl) phosphate, tris (phenylphenyl) phosphate, TORINEFU chill phosphate, cresyl phenyl phosphate, xylenyl diphenyl phosphate, Triphenyl phosphine oxide, TORIKUREJIRU phosphine oxide, The others which are diphenyl methanephosphonate and diethyl phenylphosphonate, Resorcinol polyphenyl phosphate, resorcinol poly (di-2,6-xylyl) phosphate, bisphenol A polycresyl phosphate, hydroquinone poly (2,6-xylyl) phosphate, etc. and formula : [0034]

[Formula 5]



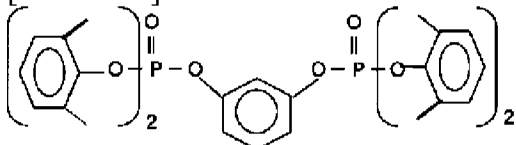
[0035]

[Formula 6]



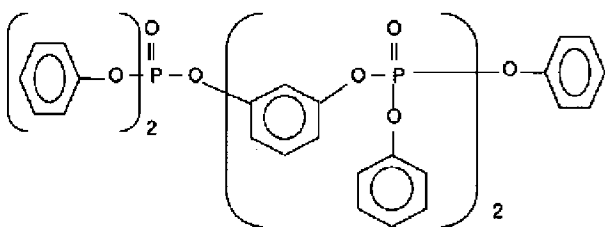
[0036]

[Formula 7]



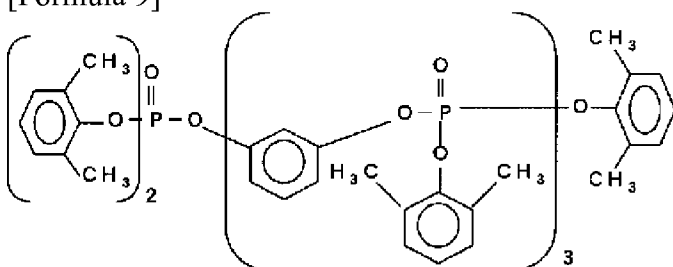
[0037]

[Formula 8]



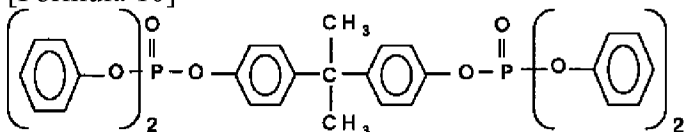
[0038]

[Formula 9]



[0039]

[Formula 10]



The condensed-phosphoric-acid ester system compound expressed with the general formula (2) which comes out and contains the compound expressed is raised.

[0040](C) When using a phosphorus series flame retardant as an ingredient, as for the addition, it is preferred to carry out 0.05-15 weight-section addition by the amount conversion of phosphorus atoms to a total of 100 weight sections of (A) and (B) both ingredients, and it is more preferred to carry out 0.1-12 weight-section addition. In a fire-resistant effect, the addition of a phosphorus series flame retardant becomes is hard to be acquired in less than 0.05 weight sections, and when more than 15 weight sections, it is in the tendency for a mechanical property to be spoiled.

[0041](C) The silicone compound used as an ingredient, Put the thing of polyorganosiloxane in a broad sense, and specifically, JIORUGANO (poly) siloxane compounds, such as dimethylsiloxane and a phenylmethyl siloxane; Methyl silsesquioxane, ORGANO (poly) silsesquioxane compounds, such as phenyl silsesquioxane; Trimethyl sill hemi oxane, The Tori (poly) ORGANO SHIRUHEMI oxane compounds, such as triphenyl sill hemi oxane; copolymer; poly dimethylsiloxane, a polyphenyl methyl siloxane, etc. which are produced by polymerizing these are mentioned. When it is polyorganosiloxane, the denaturation silicone replaced by an epoxy group, a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulfhydryl group, an amino group, ether group, etc. also has a useful molecular terminal. There is no restriction in particular in the shape of silicone, and arbitrary things, such as the shape of oil, the shape of gum, the shape of a varnish, powder state, and a pellet type, are available.

[0042](C) When using a silicone compound as an ingredient, as for the addition, it is preferred to carry out 0.05-15 weight-section addition to a total of 100 weight sections of (A) and (B) both ingredients, and it is more preferred to carry out 0.1-12 weight-section addition. When an addition of a silicone compound becomes is hard to be acquired in less than 0.05 weight sections in a fire-

resistant effect and there are than 15 weight sections, there is a tendency for a mechanical property to be spoiled. [more]

[0043](C) A tattered siloxane compound used as an ingredient is a polymer (henceforth "a fire retardant polymer") which consists of silicon, boron, and oxygen as an indispensable ingredient, and has a skeleton substantially formed from a silicon-oxygen bond and a boron-oxygen bond, and has an aromatic ring in intramolecular. Namely, not less than 80% of combination which forms a skeleton of the above-mentioned fire retardant polymer, although a silicon-oxygen bond and a boron-oxygen bond occupy not less than 90% preferably, In addition to these, a silicon-silicon bond, boron-boron binding, an oxygen-oxygen bond, combination with silicon and a divalent organic group, combination with boron and a divalent organic group, etc. may be included. In this specification, when calling it a skeleton, combination with silicon or boron, and a univalent organic group is excepted and considered from combination which forms a skeleton.

[0044] Preferably, the above-mentioned fire retardant polymer has a skeleton which a silicon atom or a boron atom combines with other silicon atoms and boron atoms via an oxygen atom. In this case, a skeleton of a fire retardant polymer consists of Si-O-B combination, Si-O-Si combination, and B-O-B combination. That is, a skeleton of the above-mentioned fire retardant polymer may be formed only from Si-O-B combination, is substantially formed from Si-O-B combination, and may include Si-O-Si combination and/or B-O-B combination slightly. A skeleton which includes Si-O-B combination, Si-O-Si combination, and B-O-B combination at random may be sufficient. A skeleton which consists of Si-O-Si combination and B-O-B combination substantially, and includes Si-O-B combination slightly may be sufficient. In this case, the above-mentioned fire retardant polymer has the skeleton by which a portion which consists only of silicon mostly, and a portion which consists only of boron mostly were divided in a molecule. Although a skeleton of the above-mentioned fire retardant polymer may be a line skeleton and may be the three-dimensional structure of cross linkage, a fire-resistant viewpoint to its three-dimensional structure of cross linkage is preferred.

[0045](C) When using a tattered siloxane compound as an ingredient, as for the addition, it is preferred to carry out 0.05-12 weight-section addition to a total of 100 weight sections of (A) and (B) both ingredients, and it is more preferred to carry out 0.1-8 weight-section addition. When an addition of a tattered siloxane compound becomes is hard to be acquired in less than 0.05 weight sections in a fire-resistant effect and there are than 12 weight sections, there is a tendency for a mechanical property to be spoiled. [more]

[0046](C) A nitrogen-containing compound used as an ingredient, Amines, for example, urea, guanidine, triazine compound. for example, melamine, MERAMU, MEREMU, AMMERIN, and melamine formaldehyde resin. a salt (former: -- an about [latter (mole ratio) =1:1-1:2] salt.) with triazine compound, such as guanamine, acetoguanamine, and benzoguanamine, cyanuric acid, or isocyanuric acid for example, melamine cyanurate, guanamine cyanurate, acetoguanamine cyanurate, benzoguanamine cyanurate, etc. -- etc. -- although mentioned, melamine cyanurate is preferred especially from a low volatility viewpoint.

[0047](C) When using a nitrogen-containing compound as an ingredient, as for the addition, it is preferred to carry out 0.05-12 weight-section addition to a total of 100 weight sections of (A) and (B) both ingredients, and it is more preferred to carry out 0.1-10 weight-section addition. When an addition of a nitrogen-containing compound becomes is hard to be acquired in less than 0.05 weight sections in a fire-resistant effect and there are than 12 weight sections, there is a tendency for a mechanical property to be spoiled. [more]

[0048](C) With low melting glass used as an ingredient. It will not be limited in particular for a

presentation, if 700 ** or less of things [600 ** or less of] of glass more preferably softened or fused below 500 ** are said preferably, softening temperature is in a range which is 450-700 ** and softening temperature is in the range. When softening temperature is lower than 450 **, and resin charcoal trickles at the time of combustion, fire retardancy may fall. Fire retardancy is not enough also when softening temperature is higher than 700 **.

[0049]Although not limited especially as a kind of said low melting glass, a lead silicic-acid salt, What is formed from at least one sort of compounds chosen from a group which consists of way acid chloride, an phosphate, germane acid chloride, a thallium acid salt, molybdate, a tellurate, a vanadic acid salt, chalcogenide, and oxy chalcogenide is preferred.

[0050]When a water resisting property, stability, and the availability of a raw material are taken into consideration, what consists of at least one sort of compounds chosen from a group which consists of a lead silicic-acid salt, way acid chloride, an phosphate, germane acid chloride, a thallium acid salt, molybdate, a tellurate, and a vanadic acid salt is more preferred.

[0051]The above-mentioned low melting glass SiO_2 and B_2O_3 , $\text{aluminum}_2\text{O}_3$, PbO , Tl_2O , Bi_2O_3 , What makes a component at least one sort of metallic oxides chosen from a group which consists of CdO , ZnO , BaO , Li_2O , Na_2O , K_2O , V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , FeO , and CuO is preferred. Let at least one sort especially chosen from a group which consists of SiO_2 and B_2O_3 , $\text{aluminum}_2\text{O}_3$, PbO , K_2O , Na_2O , and BaO preferably be a component.

[0052](C) When using low melting glass as an ingredient, as for the addition, it is preferred to carry out 0.05-10 weight-section addition to a total of 100 weight sections of (A) and (B) both ingredients, and it is more preferred to carry out 0.1- 8 weight-section addition. When an addition of low melting glass becomes is hard to be acquired in less than 0.05 weight sections in a fire-resistant effect and there are than ten weight sections, there is a tendency for a mechanical property to be spoiled. [more]

[0053]In this invention, it is preferred to use a phosphorus series flame retardant also especially in non halogen system fire retardant shown above as a (C) ingredient. In a silicon compound and a tattered siloxane compound, it is high-cost and a tendency for the addition to increase in making the fire retardancy of a phosphorus series flame retardant and an equivalent level reveal, and for the mechanical properties of textiles to fall is one of reasons with a nitrogen compound and low melting glass.

[0054]In this invention, copolymerization is added or carried out and the (C) ingredient is used for a constituent containing the (A) ingredient and the (B) ingredient. (C) When adding an ingredient, melt kneading of what mixed the specified quantity of the (A) ingredient, the (B) ingredient, and the (C) ingredient, for example may be carried out, melt spinning of it may be carried out, and melt spinning of the (C) ingredient may be added and carried out to a mixture which carried out melt kneading of the (A) ingredient and the (B) ingredient. Beforehand, for the (A) ingredient or the (B) ingredient, addition or after carrying out copolymerization, this may be mixed with other ingredients for the (C) ingredient. (C) When carrying out copolymerization of the ingredient, it is preferred to use a reaction type phosphorus series flame retardant as a (C) ingredient, and it is preferred to carry out copolymerization to the (A) ingredient in that case.

[0055]Polyester fiber of this invention can be manufactured by the usual melt spinning method. That is, first, temperature, such as an extruder, a gear pump, and a cap, shall be 270-310 **, melt spinning is carried out, it cools below to a glass transition point, and a spinning line of thread is taken over speed for 50-5000-m/, after passing a heating cylinder, and spinning thread is obtained. It is also possible to cool a spinning line of thread in a tank into which water for cooling was put, and to control fineness. Temperature of a heating cylinder, length and temperature of cooling wind

blows, the amount of spraying and temperature of a cooling water pool, cool time, and taking over speed can be suitably adjusted with discharge quantity and the number of holes of a cap.

[0056]Although hot stretching of the obtained spinning thread is carried out, extension is good by any method of 2 process method extended once it rolls round spinning thread, and the direct spinning extending method extended continuously without rolling round. Hot stretching may be performed by which method of 1 step stretching and multi stage extension. As a heating method in hot stretching, a heating roller, a heat plate, a steam jet device, a warm water tub, etc. can be used, and these can be suitably used together.

[0057]Using a heating roller, a heat plate, a steam jet device, etc., an obtained full oriented yarn is heat-treated so that not less than 15% of heat contraction nature may be shown above 200 °C.

[0058]A limiting oxygen index becomes high and fire-resistant polyester fiber of this invention obtained by a described method shows fire retardancy, and even if flame approaches, it becomes difficult to light by containing non halogen system fire retardant as a (C) ingredient. While keeping away from flame because a filament is heated for flame and a filament contracts then in connection with a filament, and becoming difficult to light by furthermore containing polyarylate 15 to 40% of the weight as a (B) ingredient for approaching, it becomes difficult to carry out a drip.

[0059]A heat shrinkage rate as used in the field of this invention means a heat shrinkage rate at 30 °C - 280 °C, and, specifically, a value measured by thermomechanical analysis (Thermo Mechanical Analysis) is said.

[0060]In this invention, as for the heat contraction nature of fire-resistant polyester fiber, in not less than 200 °C, it is preferred that it is not less than 15% of the maximum contraction, and it is more preferred that it is not less than 20%.

[0061]In using fire-resistant polyester fiber of this invention for an artificial hair use, in order to maintain set nature in an elevated temperature, a heat shrinkage rate 200 °C or less is small, and it is preferred to process it so that a not less than 200 °C heat shrinkage rate may become large. As for especially a heat shrinkage rate below 200 °C, it is more preferred to make it to 10% or less.

[0062]When performing a curl set using a hair iron, it is preferred to set up heat treatment temperature so that the maximum contraction temperature may be not less than 200 °C.

[0063]When using fire-resistant polyester fiber of this invention as artificial hair, it may use together with other artificial hair raw materials, such as modacryl, polyvinyl chloride, and nylon.

[0064]Lusterless processing of alkali weight loss treatment etc. can be performed to polyester fiber of this invention if needed.

[0065]As for paints and a color to be used, an auxiliary agent, etc., although processing conditions in particular of fire-resistant polyester fiber of this invention are not limited and can be processed like usual polyester fiber, it is preferred to use a good thing of weatherability and fire retardancy.

[0066]Fire-resistant polyester fiber of this invention can be made to contain various additive agents, such as fire retardant, a heat-resistant agent, light stabilizer, a fluorescence agent, an antioxidant, a flattening agent, an antistatic agent, paints, a plasticizer, and lubricant, if needed.

[0067]

[Example]Next, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these.

[0068]The measuring method of weighted solidity is as follows.

[0069](Intrinsic viscosity of polyester) The same weight mixture of phenol and tetrachloroethane was used as the solvent, the relative viscosity at 25 °C was measured using the Ubbelohde viscosity pipe about the solution with a concentration of 0.5 g/dl, and intrinsic viscosity was computed with the following formula.

[0070]

[Equation 1]

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp} / C = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{rel} - 1) / C$$

$$= \lim_{C \rightarrow 0} (\eta - \eta_0) / \eta_0 C$$

the inside of a formula, and η -- the viscosity of a solution, and η_0 -- the viscosity of a solvent, and η_{rel} -- relative viscosity. As for η_{sp} , intrinsic viscosity and C of specific viscosity and $[\eta]$ are the concentration of a solution (intrinsic viscosity of polyarylate). The mixture of the weight ratios 6/4 of phenol and tetrachloroethane is used as a solvent, The relative viscosity at 25 °C was measured using the Ubbelohde viscosity pipe about the solution with a concentration of 1.0 g/dl, and intrinsic viscosity was computed like the case of polyester.

(Intensity and ductility) The tension tenacity and elongation of the filament was measured using the INTESCO Model 201 type by Inn Tesco. One filament 40 mm in length is taken, and it inserts with the pasteboard (thin paper) which stuck the double-sided tape which sized adhesives for 10 mm of both ends of the filament, it is air-dry overnight, and a sample 20 mm in length is produced. The testing machine was equipped with the sample, it examined by a part for temperature [of 24 °C], 80% or less of humidity, load 1 / 30gfx fineness (denier), and speed-of-testing/of 20 mm, and strong ductility was measured. The examination was repeated 10 times on the same conditions, and average value was made into the strong ductility of a filament.

[0071](Heat contraction nature) The heat shrinkage rate of the filament was measured using product SSCmade from SEIKO Electronic industry5200H thermometric analysis TMA/SS 150C. Ten filaments 10 mm in length were taken, the load of 5.55 mg/dtex was applied, and the heat shrinkage rate in the range of 30-280 °C was measured by a part for heating-rate/of 3 °C.

(Limiting oxygen index) Weighing of the filament of 16 cm/0.25 g is carried out, an end is lightly summarized with a double-sided tape, it inserts by *****, and a twist is applied. If a twist fully starts, the middle of a sample will be folded in two and two will be twisted. An end is stopped with adhesive tape and it is made to be set to 7 cm in overall length. Predrying is performed for 60 minutes at 105 °C, and it dries 30 minutes or more in a desiccator further. The dry sample is adjusted to a predetermined oxygen density, it lights from the upper part with the lighter extracted to 8-12 mm 40 seconds afterward, and an ignition postignition machine is detached. The oxygen density which burns 5 cm or more or continued burning 3 minutes or more is investigated, an examination is repeated 3 times on the same conditions, and it is considered as a limiting oxygen index.

(Drip nature) 100 filaments of the about 50 fineness dtex(es) are bundled, and by a clamp, it fixes to a stand on both sides of one end, and hangs down vertically. 20-mm flame is made to approach the fixed filament, 100 mm in length is burned, the number of drips at that time is counted, and the number of drips evaluates 0 or less for five, and evaluates °C and 11 or more for 6-10 as x.

[0072](Cold set nature) A 160-mm filament is lengthened straightly, both ends are fixed on a tape, and it heats for 40 minutes at 100 °C. After cooling to a room temperature, it cuts into 85 mm, and double fold is used, both ends are connected with sewing thread, and it hangs on the stick of phi4 mm, and weight is attached so that load may become 6.7 mg/dtex, and it holds by 30 °C and 60%RH for 24 hours. Weight is removed, after settling for 5 minutes, it cuts into 80 mm, and the bend condition (angle) of a filament is measured. It is most preferred to make this into the index of the ease of being attached of the peculiarity in low temperature, and to recover straightly (180 °C).

[0073](Curl holding power) The filament made into **** is wound around the pipe of $\phi 32$ mm, After carrying out a curl set for 60 minutes at 100 °C and aging for 60 minutes at a room temperature, the end of the filament which curled is fixed and hung and aging of early filament length and the filament length to the seven-day backward is investigated. This is made into the ease of being attached of curl, and the index of holdout, initial length's shorter one is good, and the lower one of the extension rate of seven days after is preferred.

[0074](Iron set nature) It is an index of the ease of carrying out of the curl set by a hair iron, and the holdout of curled shape. It inserts into a hair iron lightly, and a filament is drawn through 3 times and preheated. Visual evaluation of a curl of a filament and the thread breakage is carried out as weld between the filaments at this time, and a comb. Next, the preheated filament is wound around a hair iron, it holds for 10 seconds, and an iron is drawn out. Visual evaluation of the ease of extracting at this time (rod out nature) and the holdout of curl when it extracts is carried out. Phenyltrichlorosilane (342.7 g, 1.62 mol) was dropped at the pyridine solution (1L) containing example of manufacture 1 (composition of tattered siloxane) boric acid (100 g, 1.62 mol) under ice-cooling, it heated after the end of dropping for 5 hours, and the reaction under a rotary flow was performed. Then, trimethylchlorosilane (176 g, 1.62 mol) was added, it returned for further 3 hours, and the reaction was ended. 2N-chloride neutralized the reaction mixture and it extracted with diethylether (500mL). The obtained solution was dried with anhydrous sodium sulfate, and the target compound was obtained by distilling off the bottom solvent of a vacuum. Molecular weights were the number average molecular weight 2500 and the weight average molecular weight 3000 (polystyrene conversion, a UV detector, a toluene solvent) as a result of GPC analysis. As a result of IR analysis, the obtained compound showed the peak of B-O joint origin near 1360-cm^{-1} , and showed the peak of Si-Ph joint origin near 1430-cm^{-1} . $\text{Me}_3\text{-Si-O}_{1/2}$ combination was [17 mol % and $\text{Ph-Si-O}_{3/2}$ combination] 83-mol % among silicon atom total as a result of analysis by NMR. As example of manufacture 2 (adjustment of low melting glass) low melting glass, Na_2O 25-45 % of the weight, Glass calcination of 5 to 15 % of the weight of BaO(s) , 10 to 32 % of the weight of SiO_2 , 50 to 80 % of the weight of PbO(s) , 7 to 40 % of the weight of B_2O_3 , 2 to 6 % of the weight of $\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 10 to 30% of the CuO was carried out by preparation of these within the limits, and the thermal characteristic was controlled. The ball mill ground the obtained glass composition and it was used as particle diameter of 100 or less meshes.

(Softening temperature measurement of low melting glass) According to JIS-R3104 (softening point test method of glass), the softening temperature of low melting glass, When the rise in heat of 10 cm of the upper part was carried out at speed of about 5 °C in 1 minute, it asked for glass fiber with a length [with a uniform diameter of 0.55-0.75 mm] of 23.5 cm as a temperature extended with the speed of 1 mm for 1 minute by prudence. The softening temperature of the low melting glass adjusted in the example 2 of manufacture was 602 °C.

(Example 1) 4000 g of polyethylene terephthalate (bell pet EFG-10, product made from Kanebo Synthetic fiber) of intrinsic viscosity 0.61 which the moisture content of 100 ppm or less was made to dry as a (A) ingredient, (B) 1000 g of polyarylate (the U polymer U-100, Unitika, Ltd. make) of the intrinsic viscosity 0.60 which a mole ratio becomes from the mixture and bisphenol A of 50/50 of isophthalic acid, and terephthalic acid as an ingredient, (C) The dry blend of 500 g of the phosphorus series flame retardants (PX-200, product made from Daihachi Chemicals) was carried out as an ingredient, and the extruder was supplied, and after carrying out melt kneading and pelletizing at 300 °C, it dried in moisture content of 100 ppm or less. Subsequently, melting polymer was breathed out using the spinneret which has a round section nozzle hole with a nozzle diameter of 0.5 mm, and it cooled in the water bath with a water temperature of 30 °C installed in a

25-cm position under the cap, it rolled round the speed for 100-m/, and the undrawn yarn was obtained. The second step of extension is continuously performed further extension and performed in a 100 °C hot water bath in an 80 °C hot water bath in the obtained undrawn yarn, 5 times were taken for the full oriented yarn, it heat-treated by having rolled round the speed for 100-m/using the heat roll heated at 200 °C, and single fiber fineness obtained fire-resistant polyester fiber (multifilament) of 50dtex.

(Example 2) The (A) ingredient to 3500 g of polyethylene terephthalate (bell pet EFG-10, product made from Kanebo Synthetic fiber). (B) Fire-resistant polyester fiber was obtained like Example 1 except having changed the ingredient into 1500 g of polyarylate (the U polymer U-100, Unitika, Ltd. make).

(Example 3) Fire-resistant polyester fiber was obtained like Example 1 except having changed the (C) ingredient into the tattered siloxane compound 250g compounded in the example 1 of manufacture.

(Example 4) Fire-resistant polyester fiber was obtained like Example 1 except having changed (C) ***** into 250 g of melamine cyanurate (MC610, product made from Nissan Chemicals).

(Example 5) Fire-resistant polyester fiber was obtained like Example 1 except having changed (C) ***** into 250 g of silicone series fire retardant (XC-99B5664, Toshiba Silicone make).

(Example 6) Fire-resistant polyester fiber was obtained like Example 1 except the softening temperature compounded in the example 2 of manufacture having changed (C) ***** into the low melting glass 250g which is 602 °C.

[0075](Comparative example 1) Fire-resistant polyester fiber was obtained like Example 1 except not having used the (B) ingredient.

(Comparative example 2) Polyester fiber was obtained like Example 1 except not having used (C) *****.

[0076](Comparative example 3) The (A) ingredient to 4500 g of polyethylene terephthalate (bell pet EFG-10, product made from Kanebo Synthetic fiber). (B) Fire-resistant polyester fiber was obtained like Example 1 except having changed the ingredient into 500 g of polyarylate (the U polymer U-100, Unitika, Ltd. make).

[0077]About the textiles obtained by Examples 1-6 and the comparative examples 1-3, the result of having measured strong ductility, a heat shrinkage rate, a maximum safe percentage of oxygen, and drip nature is shown in Table 1.

[0078]

[Table 1]

| | | 実施例 | | | | | | 比較例 | | |
|---------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 |
| 織度 (dtex) | | 52.0 | 54.0 | 50.0 | 49.0 | 52.0 | 53.0 | 51.2 | 54.0 | 52.0 |
| 強度 (cN) | | 2.5 | 2.6 | 2.5 | 2.0 | 2.1 | 2.3 | 2.4 | 2.7 | 2.5 |
| 伸度 (%) | | 82.0 | 85.0 | 82.0 | 88.0 | 89.0 | 88.0 | 83.1 | 88.0 | 78.0 |
| 200℃の収縮率 | | 16.0 | 20.5 | 17.1 | 19.0 | 19.5 | 17.8 | 3.5 | 21.0 | 6.1 |
| 最大収縮率 (%) | | 19.0 | 24.0 | 22.0 | 23.0 | 21.5 | 24.1 | 5.0 | 25.0 | 7.4 |
| 最大収縮温度 (℃) | | 210.0 | 215.0 | 208.0 | 213.0 | 220.0 | 217.0 | 225.0 | 220.0 | 220.0 |
| 限界酸素指数 | | 27.0 | 27.5 | 28.0 | 24.5 | 26.5 | 28.0 | 27.0 | 23.5 | 27.0 |
| ドリップ性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | △ | × |
| コールドセット性 | | 117 | 118 | 120 | 123 | 122 | 117 | 109 | 120 | 115 |
| カール保持力 【100℃セット】 | 初期長 (cm) | 14.6 | 14.4 | 14.7 | 14.0 | 13.9 | 14.9 | 15.3 | 14.8 | 15.1 |
| | 7日後 伸長率 (%) | 15.5 | 15.3 | 15.8 | 15.2 | 15.0 | 16.2 | 17.0 | 15.9 | 16.6 |
| | | 6.2 | 6.3 | 7.5 | 8.6 | 7.9 | 8.7 | 11.1 | 7.4 | 9.9 |
| アイロンセット性 | 融着 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 櫛通り | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 縮れ／糸切れ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ | ○ | ○ | ○ |
| | ロッドアウト性 | △ | △ | △ | △ | △ | △ | ○ | △ | ○ |
| | カール保持性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

Like an example, specified quantity use of the polyarylate is carried out as polyalkylene terephthalate and a (B) ingredient as a (A) ingredient, (C) It turns out that fire-resistant polyester fiber of this invention produced by adding non halogen system fire retardant as an ingredient maintains textiles physical properties, such as heat resistance and strong ductility, and it excels in fire retardancy and drip-proof prevention. According to the comparative example 2 which did not use non halogen system fire retardant as a (C) ingredient, it turns out to it that there is a problem in drip-proof nature by the comparative example 1 which did not use polyarylate for fire retardancy as a (B) ingredient, and the comparative example 3 which had little the amount used.

[0079]

[Effect of the Invention]The artificial hair using fire-resistant polyester fiber and it which maintained textiles physical properties, such as the heat resistance of usual polyester fiber and strong ductility, and were excellent in fire retardancy, drip tightness, and set nature by this invention is obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-166124
(P2003-166124A)

(43)公開日 平成15年6月13日(2003.6.13)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-------------------|
| D 0 1 F 6/92 | 3 0 8 | D 0 1 F 6/92 | 3 0 8 G 4 J 0 0 2 |
| A 4 1 G 3/00 | | A 4 1 G 3/00 | A 4 L 0 3 5 |
| C 0 8 K 5/00 | | C 0 8 K 5/00 | |
| C 0 8 L 67/02 | | C 0 8 L 67/02 | |

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-357640(P2001-357640)

(22)出願日 平成13年11月22日(2001.11.22)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 小脇 敏弘

大阪府摂津市島飼西5-2-23

(72)発明者 増田 敏幸

兵庫県高砂市米田町塩市20-12

(72)発明者 志賀 豊彦

兵庫県神戸市西区玉津町新方205-1-B
- 4

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性ポリエステル系繊維及びそれを用いた人工毛髪

(57)【要約】

【課題】ポリエステル系繊維が有する耐熱性、強伸度などの繊維物性は損なわずに、難燃性、ドリップ防止性、セット性に優れた難燃性ポリエステル系繊維及びそれを用いた人工毛髪を提供する。

【解決手段】ポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの1種以上からなるポリエステル(A)85~60重量%とポリアリレート(B)15~40重量%からなる組成物に、非ハロゲン系難燃剤(C)を添加又は共重合して得られる難燃性ポリエステル系繊維であって、好ましくは、200℃以上において、15%以上の最大熱収縮率を有するポリエステル繊維により達成される。

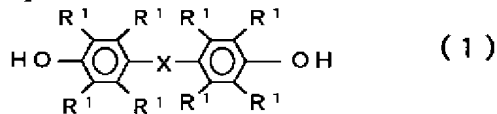
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステル（A）85～60重量%とポリアリレート（B）15～40重量%からなる組成物に、非ハロゲン系難燃剤（C）を添加または共重合させて得られる難燃性ポリエステル系繊維。

【請求項2】 （A）成分が、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートよりなる群から選択された少なくとも1種のポリマーであることを特徴とする請求項1記載の難燃性ポリエステル系繊維。

【請求項3】 （B）成分が、テレフタル酸又はその誘導体とイソフタル酸又はその誘導体の混合物と一般式（1）：

【化1】



（式中、R¹は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基、Xはメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1，3-フェニレンジイソプロピリデン基又は1，4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す。）で表されるビスフェノール化合物とから得られるポリアリレートであることを特徴とする請求項1又は2記載の難燃性ポリエステル系繊維。

【請求項4】 （C）成分が、リン系難燃剤、シリコン化合物、ボロシロキサン化合物、含窒素化合物、低融点ガラスよりなる群より選択された少なくとも1種の化合物である請求項1～3記載の難燃性ポリエステル系繊維。

【請求項5】 （C）成分が、ホスフェート系化合物、ホスホネート系化合物、ホスフィネート系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホナイト系化合物、ホスフィナイト系化合物、ホスフィン系化合物および縮合リン酸エステル化合物よりなる群から選択された少なくとも1種のリン系難燃剤である請求項4記載の難燃性ポリエステル系繊維。

【請求項6】 前記難燃性ポリエステル系繊維が、200℃以上で最大収縮率15%以上を示す収縮性繊維であることを特徴とする請求項1～5記載の難燃性ポリエステル系繊維。

【請求項7】 前記難燃性ポリエステル系繊維が、非捲縮生糸状である請求項1～6記載の難燃性ポリエステル系繊維。

【請求項8】 前記難燃性ポリエステル系繊維が、人工毛髪用糸である請求項1～7記載の難燃性ポリエステル系繊維。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の難燃性

ポリエステル系繊維を用いた人工毛髪。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアリレート及び非ハロゲン系難燃剤を含むポリエステル系組成物から形成された難燃性ポリエステル系繊維及びそれを用いた人工毛髪に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート又はポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルからなる繊維は、高融点、高弾性率で優れた耐熱性、耐薬品性を有していることから、カーテン、敷物、衣料、毛布、シーツ地、テーブルクロス、椅子張り地、壁装材、人工毛髪、自動車内装資材、屋外用補強材、安全ネットなどに広く使用されている。

【0003】かつら、ヘアーウィッグ、付け毛、ヘアーバンド、ドールヘアーなどの頭髮製品においては、従来、人毛、人工毛髪としてモダクリル、ポリ塩化ビニルなどが使用されてきた。人毛の提供は困難になってきており、人工毛髪の重要性が高まってきている。人工毛髪素材として、難燃性の長を生かしてモダクリルが多く使用されてきたが、耐熱温度の点では不十分であった。近年になり、耐熱性に優れるポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルを主成分とする繊維を用いた人工毛髪繊維が提案されるようになってきた。しかしながら、ポリエチレンテレフタレートを代表とするポリエステル繊維は、可燃性素材であるため、難燃性が不十分であった。

【0004】従来より、ポリエステル繊維の難燃性を向上させようとする試みは種々なされており、一般的には、ポリエステル系繊維にハロゲン系難燃剤を単独あるいはアンチモン化合物などと併用して添加することにより、難燃化する方法が知られている。例えば、特公平3-57990号公報には、微粒子のハロゲン化シクロアルカン化合物をポリエステル繊維に含有させる方法、また、特公平1-24913号公報には、臭素原子含有アルキルシクロヘキサンを含有させる方法などが提案されている。しかし、ハロゲン系難燃剤においては、燃焼分解時にダイオキシン系化合物を多量に発生する場合があり、環境問題上好ましくない。さらに、十分な難燃性を得るために、含有処理温度を150℃以上の高温にすることが必要であったり、含有処理時間を長時間にする必要があったり、又は大量の難燃剤を使用しなければならぬといった課題があり、繊維物性の低下や生産性の低下、製造コストアップなどの問題があった。

【0005】一方、非ハロゲン系難燃剤であるリン系化合物などを使用し、難燃化する方法として、ポリエステル樹脂にリン原子を含有する難燃モノマーを共重合する方法や、ポリエステル系繊維に難燃剤を含有させる方法などがある。前者の難燃モノマーを共重合する方法とし

ては、例えば、特公昭55-41610号公報には、リン原子が環員子となっていて熱安定性の良好なリン化合物を共重合する方法、また、特公昭53-13479号公報には、カルボキシホスフィン酸を共重合する方法、特開平11-124732号公報には、ポリアリレート

を少量含むポリエステルにリン化合物を配合又は共重合する方法が提案されている。
【0006】また、これらの難燃化技術を人工毛髪に適用したものとしては、例えば、特開平3-27105号公報、特開平5-339805号公報などに、リン化合物を共重合したポリエステル繊維が提案されている。しかしながら、人工毛髪には高い難燃性が要求されるため、これらの共重合ポリエステルの耐熱性が大幅に低下し、熔融紡糸が困難になったり、火炎が接近した場合、着火し燃焼はしないものの、熔融しドリップするという重大な問題が発生する。

【0007】以上のように、難燃性とセツト性がともに優れた人工毛髪はいまだ得られていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、通常のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、難燃性、セツト性、そして特に耐ドリップ性に優れた難燃性ポリエステル系繊維及びそれを用いた人工毛髪を提供することにある。

【0009】

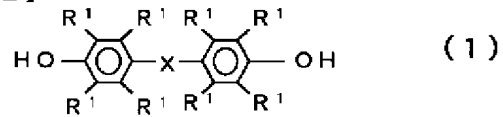
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、ポリエステル、ポリアリレート、非ハロゲン系難燃剤を特定の比率で混合した組成物を熔融紡糸し、難燃性と熱収縮性を持たせることで、通常のポリエステル系繊維の物性を損なうことなく、難燃性、耐ドリップ性、セツト性を付与できることを見出し、本発明に到達した。

【0010】すなわち本発明のポリエステル系繊維は、ポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの1種以上からなるポリエステル(A)85~60重量%とポリアリレート(B)15~40重量%からなる組成物に、非ハロゲン系難燃剤(C)を添加または共重合させて得られる難燃性ポリエステル系繊維に関する。

【0011】その好ましい実施態様としては、(A)成分が、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートよりなる群から選択された少なくとも1種のポリマーである上記難燃性ポリエステル系繊維に関し、また(B)が、テレフタル酸又はその誘導体とイソフタル酸又はその誘導体の混合物と、下記一般式(1)：

【0012】

【化2】



(式中、R¹は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基、Xはメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1,3-フェニレンジイソプロピリデン基または1,4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す。)で表されるビスフェノール化合物とから得られるポリアリレートである上記難燃性ポリエステル系繊維に関する。また別の好ましい実施態様としては、(C)成分が、リン系難燃剤、シリコン化合物、ボロシロキサン化合物、含窒素化合物、低融点ガラスで表される非ハロゲン系難燃剤よりなる群から選択された少なくとも一種の化合物である上記難燃性ポリエステル系繊維に関する。

【0013】更に別の好ましい実施態様としては、上記難燃性ポリエステル系繊維が、200℃以上で最大収縮率15%以上を示す難燃性ポリエステル系繊維に関する。

【0014】また本発明は、上記難燃性ポリエステル系繊維を用いてなる人工毛髪に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。

【0016】本発明の難燃性ポリエステル系繊維は、ポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの1種以上からなるポリエステル(A)85~60重量%とポリアリレート(B)15~40重量%からなる組成物に、非ハロゲン系難燃剤(C)を添加または共重合させて得られるポリエステル系繊維である。

【0017】本発明において、ポリエステル(A)は、繊維形成のベースポリマーとして使用される成分であり、ポリアリレート(B)は、耐ドリップ性改善および難燃性向上のために使用される成分であり、非ハロゲン系難燃剤(C)は、難燃性付与のために使用される成分である。

【0018】本発明で用いられるポリエステル(A)に含まれるポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート又は、これらのポリアルキレンテレフタレートを主体とし少量の共重合成分を含有する共重合ポリエステルが挙げられる。ここで主体とするとは、80モル%以上含有することをいう。

【0019】上記共重合成分としては、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフトレンジカルボン酸、パラフェニ

レンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの多価カルボン酸及びそれらの誘導体、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルなどのスルホン酸塩を含むジカルボン酸及びその誘導体、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、4-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラク톤などが挙げられる。

【0020】前記共重合ポリエステルは、通常、主体となるポリアルキレンテレフタレートの主鎖中及び／又は側鎖に前記共重合成分を公知の方法により重縮合すればよい。

【0021】前記共重合ポリエステルの具体例としては、例えばポリエチレンテレフタレート为主体とし、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1, 4-シクロヘキサジメタノールを共重合したポリエステル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルを共重合したポリエステルなどが挙げられる。

【0022】本発明において(A)成分は、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、及びそれらを主体とした共重合ポリエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のポリエステルが好ましく、それを単独で用いてもよいし、2種以上混合して使用してもよい。

【0023】前記(A)成分の固有粘度は、0.4～1.0の範囲が好ましく、0.5～0.9の範囲がより好ましい。固有粘度が0.4未満では、熔融粘度が低くなりすぎるため、熔融紡糸が困難になったり、延伸、熱処理の過程又は製品加工時に単繊維間の融着が発生する。逆に固有粘度が1.0を超えると、熔融粘度が高くなりすぎ、熔融紡糸が困難になる傾向がある。

【0024】本発明で用いられるポリアリレート(B)は、芳香族ジカルボン酸成分と芳香族ジオール成分とからなる全芳香族ポリエステルを意味し、界面重合法、溶液重合法及び熔融重合法のいずれの方法で製造したものでもよい。

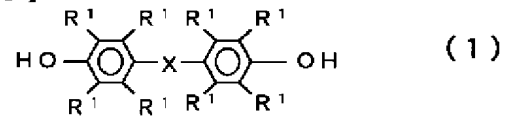
【0025】前記(B)成分の芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸などの多価カルボン酸及びそれらの誘導体、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルなどのスルホン酸塩を含むジカルボン酸及びその誘導体などが挙げられる。

【0026】前記(B)成分の芳香族ジオール成分とし

ては、一般式(1)：

【0027】

【化3】



(式中、R¹は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、Xはメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1, 3-フェニレンジイソプロピリデン基または1, 4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す。)で表される二価フェノール類、レゾルシノール、ハイドロキノン、ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシシルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテルなどを挙げることができる。

【0028】前記(B)成分としては、イソフタル酸又はその誘導体とテレフタル酸又はその誘導体の混合物と、一般式(1)で表される化合物とから得られるポリアリレートであるのが好ましい。

【0029】前記(B)成分の固有粘度は、0.4～1.4の範囲が好ましく、0.6～1.3の範囲がより好ましい。固有粘度が0.4未満では、十分な熱収縮率が得られない。固有粘度が1.4を超えると、(A)成

分のポリエステルとの混合性が悪くなり、延伸、熱処理時の糸切れ、繊維物性の低下などを招く傾向にある。

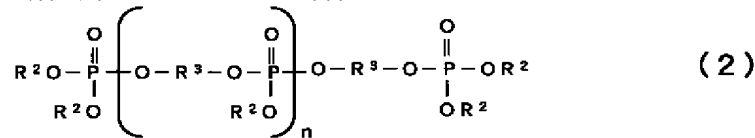
【0030】本発明で用いられる非ハロゲン系難燃剤(C)は、リン系難燃剤、シリコン化合物、ボロシロキサン化合物、含窒素化合物、低融点ガラスよりなる群より選択される少なくとも1種の化合物である。

【0031】(C)成分として用いられるリン系難燃剤にはとくに限定はなく、一般に用いられているリン系難

* 燃剤であれば使用することができ、例えば、ホスフェート系化合物、ホスホネート系化合物、ホスフィネート系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホナイト系化合物、ホスフィナイト系化合物、ホスフィン系化合物、一般式(2)：

【0032】

【化4】



(式中、R²は1価の芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、R³は2価の芳香族炭化水素基であり、2個以上含まれる場合、それらは同一であってもよく異なってもよい、nは0~15を示す)で表わされる縮合リン酸エステル系化合物などがあげられる。これらは1種で使用してもよく、2種以上を組み合わせ

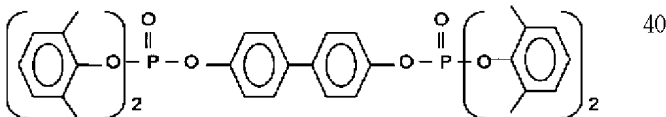
20

て用いてもよい。これらのうちでは一般式(2)で表わされる縮合リン酸エステル系化合物が好ましい。

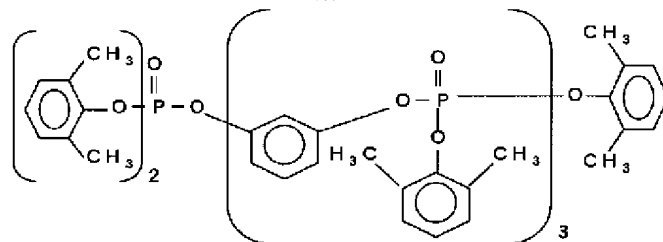
【0033】リン系難燃剤の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(フェニルフェニル)ホスフェート、トリネフチルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなどのほか、レゾルシノールポリフェニルホスフェート、レゾルシノールポリ(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート、ビスフェノールAポリクレジルホスフェート、ハイドロキノンポリ(2,6-キシリル)ホスフェートなどや、式：

【0034】

【化5】

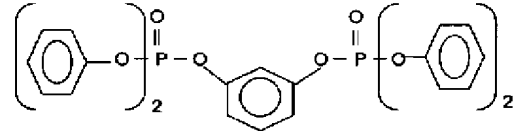


※



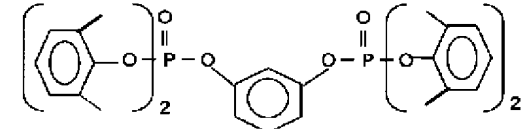
※【0035】

【化6】



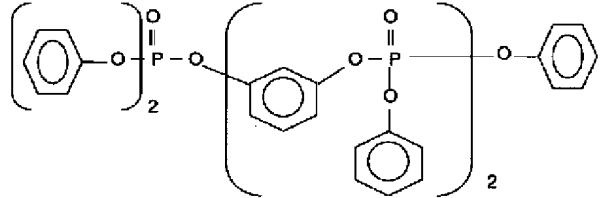
【0036】

【化7】



【0037】

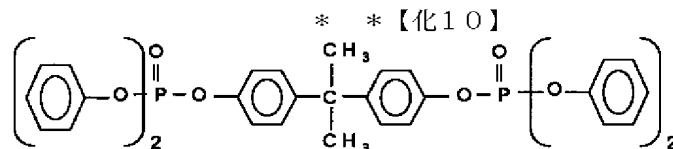
【化8】



【0038】

【化9】

【0039】



で表わされる化合物を含む一般式(2)で表わされる縮合リン酸エステル系化合物があげられる。

【0040】(C)成分としてリン系難燃剤を使用する場合、その添加量は、(A)、(B)両成分の合計100重量部に対して、リン原子量換算で0.05~15重量部添加するのが好ましく、0.1~12重量部添加するのがより好ましい。リン系難燃剤の添加量が0.05重量部未満では、難燃効果が得られ難くなり、15重量部より多いと機械的特性が損なわれる傾向にある。

【0041】(C)成分として用いられるシリコン化合物は、広義のポリオルガノシロキサンのことをさし、具体的には、ジメチルシロキサン、フェニルメチルシロキサン等の(ポリ)ジオルガノシロキサン化合物；メチルシルセスキオキサン、フェニルシルセスキオキサン等の(ポリ)オルガノシルセスキオキサン化合物；トリメチルシルヘミオキサン、トリフェニルシルヘミオキサン等の(ポリ)トリオルガノシルヘミオキサン化合物；これらを重合して得られる共重合体；ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン等が挙げられる。ポリオルガノシロキサンである場合には、分子末端がエポキシ基、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、アミノ基、エーテル基等により置換された変性シリコンも有用である。シリコンの形状には特に制限はなく、オイル状、ガム状、ワニス状、粉体状、ペレット状など任意のものが利用可能である。

【0042】(C)成分としてシリコン化合物を使用する場合、その添加量は、(A)、(B)両成分の合計100重量部に対して、0.05~15重量部添加するのが好ましく、0.1~12重量部添加するのがより好ましい。シリコン化合物の添加量が0.05重量部未満では、難燃効果が得られ難くなり、15重量部より多いと機械的特性が損なわれる傾向がある。

【0043】(C)成分として用いられるボロシロキサン化合物は、必須の成分としてケイ素、ホウ素及び酸素からなり、実質的にケイ素-酸素結合及びホウ素-酸素結合から形成される骨格を有し、かつ、分子内に芳香環を有する重合体(以下「難燃剤重合体」ともいう)である。すなわち、上記難燃剤重合体の骨格を形成する結合のうち、80%以上、好ましくは90%以上を、ケイ素-酸素結合及びホウ素-酸素結合が占めるが、これら以外に、ケイ素-ケイ素結合、ホウ素-ホウ素結合、酸素-酸素結合、ケイ素と2価の有機基との結合、ホウ素と2価の有機基との結合、などが含まれていても良い。なお本明細書では、骨格という場合、ケイ素またはホウ素と1価の有機基との結合は、骨格を形成する結合から除

※外して考える。

【0044】好ましくは、上記難燃剤重合体は、ケイ素原子又はホウ素原子が酸素原子を介して他のケイ素原子やホウ素原子と結合してなる骨格を有する。この場合、難燃剤重合体の骨格はSi-O-B結合、Si-O-Si結合、及びB-O-B結合からなる。すなわち、上記難燃剤重合体の骨格は、Si-O-B結合のみから形成されるものでも良いし、実質的にSi-O-B結合から形成され、わずかにSi-O-Si結合及び/又はB-O-B結合を含むものでも良い。またSi-O-B結合、Si-O-Si結合、及びB-O-B結合をランダムに含むような骨格でも良い。さらに、実質的にSi-O-Si結合及びB-O-B結合からなり、わずかにSi-O-B結合を含むような骨格でも良い。この場合、上記難燃剤重合体は、ほぼケイ素のみからなる部分と、ほぼホウ素のみからなる部分とが分子中で分割されたような骨格を持つ。上記難燃剤重合体の骨格は、線状骨格であっても良いし、三次元架橋構造であっても良いが、難燃性の観点から、三次元架橋構造が好ましい。

【0045】(C)成分としてボロシロキサン化合物を使用する場合、その添加量は、(A)、(B)両成分の合計100重量部に対して、0.05~12重量部添加するのが好ましく、0.1~8重量部添加するのがより好ましい。ボロシロキサン化合物の添加量が0.05重量部未満では、難燃効果が得られ難くなり、12重量部より多いと機械的特性が損なわれる傾向がある。

【0046】(C)成分として用いられる含窒素化合物は、アミン類、例えば、尿素類、グアニジン類、トリアジン系化合物(例えば、メラミン、メラム、メレム、アンメリン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど)、トリアジン系化合物とシアヌール酸又はイソシアヌール酸との塩(前者：後者(モル比)=1：1~1：2程度の塩、例えば、メラミンシアヌレート、グアナミンシアヌレート、アセトグアナミンシアヌレート、ベンゾグアナミンシアヌレートなど)などが挙げられるが、低揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

【0047】(C)成分として含窒素化合物を用いる場合、その添加量は、(A)、(B)両成分の合計100重量部に対して、0.05~12重量部添加するのが好ましく、0.1~10重量部添加するのがより好ましい。含窒素化合物の添加量が0.05重量部未満では、難燃効果が得られ難くなり、12重量部より多いと機械的特性が損なわれる傾向がある。

【0048】(C)成分として用いられる低融点ガラ

※50

11

スとは、700℃以下、好ましくは600℃以下、より好ましくは500℃以下で軟化又は熔融するガラスのことをいい、軟化点が450～700℃の範囲にあるものであり、軟化点がある範囲にあるものであれば、組成については特に限定されない。軟化点が450℃より低い場合には、燃焼時に樹脂火種が滴下したりすることにより難燃性が低下する場合がある。また、軟化点が700℃より高い場合も、難燃性が十分でない。

【0049】前記低融点ガラスの種類としては特に限定されないが、鉛けい酸塩、ほう酸塩、リン酸塩、ゲルマ

10

ン酸塩、タリウム酸塩、モリブデン酸塩、テルル酸塩、バナジウム酸塩、カルコゲナイド及びオキシカルコゲナイドからなる群より選択される少なくとも1種の化合物から形成されるものが好ましい。

【0050】また、耐水性、安定性及び原料の入手性を考慮した場合、鉛けい酸塩、ほう酸塩、リン酸塩、ゲル

マン酸塩、タリウム酸塩、モリブデン酸塩、テルル酸塩及びバナジウム酸塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物からなるものがより好ましい。

【0051】更には、上記低融点ガラスは、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 PbO 、 Tl_2O 、 Bi_2O_3 、 CdO 、 ZnO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 FeO 、及び CuO からなる群より選択される少なくとも1種の金属酸化物を構成要素とするものが好ましい。特に好ましくは、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 PbO 、 K_2O 、 Na_2O 及び BaO からなる群より選択される少なくとも1種を構成要素とするものである。

【0052】(C)成分として低融点ガラスを用いる場合、その添加量は、(A)、(B)両成分の合計100

30

重量部に対して、0.05～10重量部添加するのが好ましく、0.1～8重量部添加するのがより好ましい。低融点ガラスの添加量が0.05重量部未満では、難燃効果が得られ難くなり、10重量部より多いと機械的特性が損なわれる傾向がある。

【0053】本発明においては、(C)成分として、上記に示した非ハロゲン系難燃剤のなかでも特にリン系難燃剤を使用するのが好ましい。理由として、シリコン化合物、ボロシロキサン化合物ではコストが高く、窒素化合物、低融点ガラスではリン系難燃剤と同等レベルの難燃性を発現させるにはその添加量が多くなり繊維の機械的物性が低下する傾向がある。

【0054】本発明において(C)成分は、(A)成分と(B)成分を含有する組成物に添加または共重合して用いられる。(C)成分を添加する場合、例えば(A)成分と(B)成分と(C)成分の所定量を混合したものを熔融混練し、それを熔融紡糸してもよいし、(A)成分と(B)成分を熔融混練した混合物に、(C)成分を添加して熔融紡糸してもよい。また(C)成分をあらかじめ(A)成分又は(B)成分に添加あるいは共重合さ

50

12

せたのち、これを他成分と混合してもよい。(C)成分を共重合させる場合においては、(C)成分として反応型リン系難燃剤を使用するのが好ましく、またその場合(A)成分と共重合させるのが好ましい。

【0055】本発明のポリエステル系繊維は、通常の熔融紡糸法で製造することができる。すなわち、まず、押し出し機、ギアポンプ、口金などの温度を270～310℃とし熔融紡糸し、紡出糸条を加熱筒を通過させた後、ガラス転移点以下に冷却し、50～5000m/分の速度で引き取り紡出糸が得られる。また、紡出糸条を冷却用の水を入れた水槽で冷却し、織度のコントロールを行なうことも可能である。加熱筒の温度や長さ、冷却風の温度や吹き付け量、冷却水槽の温度、冷却時間、引き取り速度は、吐出量及び口金の孔数によって適宜調整することができる。

【0056】得られた紡出糸は熱延伸するが、延伸は紡出糸を一旦巻き取ってから延伸する2工程法及び巻き取ることなく連続して延伸する直接紡糸延伸法のいずれの方法によってもよい。熱延伸は、一段延伸、多段延伸のいずれの方法で行ってもよい。熱延伸における加熱手段としては、加熱ローラ、ヒートプレート、スチームジェット装置、温水槽などを使用することができ、これらを適宜併用することができる。

【0057】得られた延伸糸は、加熱ローラ、ヒートプレート、スチームジェット装置などを用いて、200℃以上で15%以上の熱収縮性を示すように熱処理される。

【0058】上記方法によって得られる本発明の難燃性ポリエステル系繊維は、(C)成分として非ハロゲン系難燃剤を含有することにより、限界酸素指数が高くなり、難燃性を示し、炎が接近してきても着火しにくくなる。さらに(B)成分としてポリアリレートを15～40重量%含有することにより、フィラメントに炎が接近するに伴い、フィラメントが加熱され、その時にフィラメントが収縮することで炎から遠ざかり着火しにくくなるとともに、ドリップしにくくなる。

【0059】本発明でいう熱収縮率とは、30℃～280℃における熱収縮率を意味するものであり、具体的には、熱機械分析(Thermo Mechanical Analysis)により測定した値をいう。

【0060】本発明において、難燃性ポリエステル系繊維の熱収縮性は、200℃以上において最大収縮率15%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましい。

【0061】本発明の難燃性ポリエステル系繊維を人工毛髪用途で使用する場合には、高温でのセット性を維持するため、200℃以下の熱収縮率は小さく、かつ、200℃以上の熱収縮率が大きくなるように加工することが好ましい。特に、200℃未満の熱収縮率は10%以下にするのがより好ましい。

【0062】さらに、ヘアアイロンを用いてカールセットを行う場合には、最大収縮温度が200℃以上になるよう、熱処理温度を設定するのが好ましい。

【0063】本発明の難燃性ポリエステル系繊維を人工毛髪として使用する場合には、モダアクリル、ポリ塩化ビニル、ナイロンなど他の人工毛髪素材と併用してもよい。

【0064】また、本発明のポリエステル系繊維には、必要に応じて、アルカリ減量処理などのつや消し処理を施すことができる。

【0065】本発明の難燃性ポリエステル系繊維の加工条件は、特に限定されるものではなく、通常のポリエステル繊維と同様に加工することができるが、使用する顔料、染料や助剤などは耐候性及び難燃性のよいものを使用することが好ましい。

【0066】なお、本発明の難燃性ポリエステル系繊維には、必要に応じて、難燃剤、耐熱剤、光安定剤、蛍光剤、酸化防止剤、艶消剤、静電防止剤、顔料、可塑剤、潤滑剤などの各種添加剤を含有させることができる。

【0067】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0068】尚、特性値の測定法は、以下のとおりである。

【0069】（ポリエステルの固有粘度）フェノールとテトラクロロエタンとの等重量混合物を溶媒とし、濃度0.5g/dlの溶液についてウペローデ型粘度管を用いて25℃における相対粘度を測定し、下記式により固有粘度を算出した。

【0070】

【数1】

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp} / C = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{rel} - 1) / C$$

$$= \lim_{C \rightarrow 0} (\eta - \eta_0) / \eta_0 C$$

（式中、 η は溶液の粘度、 η_0 は溶媒の粘度、 η_{rel} は相対粘度、 η_{sp} は比粘度、 $[\eta]$ は固有粘度、 C は溶液の濃度である。）

（ポリアリレートの固有粘度）フェノールとテトラクロロエタンとの重量比6/4の混合物を溶媒とし、濃度1.0g/dlの溶液についてウペローデ型粘度管を用いて25℃における相対粘度を測定し、ポリエステルの場合と同様にして、固有粘度を算出した。

（強度及び伸度）（株）インテスコ製のINTESCO Model 201型を用いて、フィラメントの引張強伸度を測定した。長さ40mmのフィラメント1本をとり、フィラメントの両端10mmを接着剤を糊付けした両面テープを貼り付けた台紙（薄紙）で挟み、一晚風乾して、長さ20mmの試料を作製する。試験機に試料

を装着し、温度24℃、湿度80%以下、荷重1/30gf×繊維（デニール）、引張速度20mm/分で試験を行ない、強伸度を測定した。同じ条件で試験を10回繰り返し、平均値をフィラメントの強伸度とした。

【0071】（熱収縮性）セイコー電子工業（株）製SSC5200H熱分析TMA/SS150Cを用いて、フィラメントの熱収縮率を測定した。長さ10mmのフィラメント10本をとり、5.55mg/dtexの荷重をかけ、昇温速度3℃/分で30～280℃の範囲での熱収縮率を測定した。

（限界酸素指数）16cm/0.25gのフィラメントを秤量し、端を軽く両面テープでまとめ、懸燃器で挟み燃りをかける。十分に燃りがかかったら、試料の真中を二つに折り2本を燃り合わせる。端を粘着テープで止め、全長7cmになるようにする。105℃で60分間前乾燥を行ない、さらにデシケーターで30分以上乾燥する。乾燥したサンプルを所定の酸素濃度に調整し、40秒後8～12mmに絞った点火器で上部より着火し、着火後点火器を離す。5cm以上燃えるか、3分以上燃え続けた酸素濃度を調べ、同じ条件で試験を3回繰り返し、限界酸素指数とする。

（ドリップ性）繊維約50dtexのフィラメント100本を束ねて、一方の端をクランプで挟んでスタンドに固定して垂直に垂らす。固定したフィラメントに20mmの炎を接近させ、長さ100mmを燃焼させ、そのときのドリップ数をカウントし、ドリップ数が5以下を○、6～10を△、11以上を×として評価する。

【0072】（コールドセット性）160mmのフィラメントを真っ直ぐに伸ばし、両端をテープで固定して、100℃で40分間加熱する。室温まで冷却した後に、85mmにカットし、二つ折りにして両端をミシン糸で結び、Φ4mm/mの棒に釣り下げ、荷重が6.7mg/dtexになるように錘を付け、30℃、60%RHで24時間保持する。錘を外し、5分間静置した後に80mmにカットし、フィラメントの曲がり具合（角度）を測定する。これを低温での癖の付きやすさの指標とし、真っ直ぐ（180℃）に回復するのが最も好ましい。

【0073】（カール保持力）義毛にしたフィラメントをΦ32mm/mのパイプに巻きつけ、100℃で60分間カールセットし、室温で60分間エイジングした後に、カールしたフィラメントの一端を固定し釣り下げ、初期のフィラメント長、7日後までのフィラメント長の経時変化を調べる。これをカールの付きやすさ、保持性の指標とし、初期長は短い方がよく、7日後の伸長率は低い方が好ましい。

【0074】（アイロンセット性）ヘアアイロンによるカールセットのしやすさ、カール形状の保持性の指標である。フィラメントをヘアアイロンにかかる挟み、3回扱き予熱する。この時のフィラメント間の融着、櫛通り、フィラメントの縮れ、糸切れを目視評価する。次

に、予熱したフィラメントをヘアアイロンに巻きつけ、10秒間保持し、アイロンを引き抜く。この時の抜きやすさ（ロッドアウト性）、抜いた時のカールの保持性を目視評価する。

製造例1（ボロシロキサン合成）

ホウ酸（100g、1.62mol）を含むピリジン溶液（1L）に、氷冷下、フェニルトリクロロシラン（342.7g、1.62mol）を滴下し、滴下終了後5時間加熱し、環流下反応を行った。その後、トリメチルクロロシラン（176g、1.62mol）を加えてさらに3時間環流して反応を終了した。反応混合物を2N塩酸で中和し、ジエチルエーテル（500mL）で抽出した。得られた溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、真空下溶剤を留去することにより目的の化合物を得た。分子量はGPC分析の結果、数平均分子量2500、重量平均分子量3000（ポリスチレン換算、UV検出器、トルエン溶媒）であった。得られた化合物は、IR分析の結果、1360cm⁻¹付近にB-O結合由来のピークを示し、1430cm⁻¹付近にSi-Ph結合由来のピークを示した。NMRによる分析の結果、ケイ素原子全数中、Me₃-Si-O_{1/2}結合が17モル%、Ph-Si-O_{3/2}結合が83モル%であった。

製造例2（低融点ガラスの調整）

低融点ガラスとして、Na₂O25～45重量%、BaO5～15重量%、SiO₂10～32重量%、PbO50～80重量%、B₂O₃7～40重量%、Al₂O₃2～6重量%、CuO10～30%をこれら範囲内の割合によりガラス焼成し、熱的特性を制御した。得られたガラス組成物はボールミルで粉碎し100メッシュ以下の粒径として用いた。

（低融点ガラスの軟化点測定）低融点ガラスの軟化点はJIS-R3104（ガラスの軟化点試験法）に従い、0.55～0.75mmの均一直径を持つ23.5cmの長さのガラスファイバーをその上部10cmを1分間に約5℃の速度で温度上昇させた場合、自重で1分間1mmの速さで伸びる温度として求めた。製造例2で調整した低融点ガラスの軟化点は、602℃であった。

（実施例1）（A）成分として水分量100ppm以下に乾燥させた固有粘度0.61のポリエチレンテレフタレート（ベルベットEFG-10、カネボウ合繊（株）製）4000gと、（B）成分としてモル比が50/50のイソフタル酸とテレフタル酸の混合物とビスフェノールAからなる固有粘度0.60のポリアリレート（UポリマーU-100、ユニチカ（株）製）1000gと、（C）成分としてリン系難燃剤（PX-200、大八化学（株）製）500gをドライブレンドし、エクストルーダーに供給し、300℃で熔融混練し、ペレット化した後に、水分量100ppm以下に乾燥した。次い

で、ノズル径0.5mmの丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下25cmの位置に設置した水温30℃の水浴中で冷却し、100m/分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸を80℃の温水浴中で一段目の延伸を行い、続いて100℃の温水浴中で二段目の延伸を行って、5倍延伸糸とし、200℃に加熱したヒートロールを用いて、100m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊維度が50dtexの難燃性ポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

（実施例2）（A）成分をポリエチレンテレフタレート（ベルベットEFG-10、カネボウ合繊（株）製）3500gに、（B）成分をポリアリレート（UポリマーU-100、ユニチカ（株）製）1500gに変更した以外は、実施例1と同様にして難燃性ポリエステル系繊維を得た。

（実施例3）（C）成分を製造例1で合成したボロシロキサン化合物250gに変更した以外は、実施例1と同様にして難燃性ポリエステル系繊維を得た。

（実施例4）（C）成分をメラミンシアヌレート（MC610、日産化学（株）製）250gに変更した以外は、実施例1と同様にして難燃性ポリエステル系繊維を得た。

（実施例5）（C）成分をシリコン系難燃剤（XC-99B5664、東芝シリコン（株）製）250gに変更した以外は、実施例1と同様にして難燃性ポリエステル系繊維を得た。

（実施例6）（C）成分を製造例2で合成した軟化点が602℃の低融点ガラス250gに変更した以外は、実施例1と同様にして難燃性ポリエステル系繊維を得た。

【0075】（比較例1）（B）成分を使用しなかった以外は、実施例1と同様にして難燃性ポリエステル系繊維を得た。

（比較例2）（C）成分を使用しなかった以外は実施例1と同様にしてポリエステル系繊維を得た。

【0076】（比較例3）（A）成分をポリエチレンテレフタレート（ベルベットEFG-10、カネボウ合繊（株）製）4500gに、（B）成分をポリアリレート（UポリマーU-100、ユニチカ（株）製）500gに変更した以外は、実施例1と同様にして難燃性ポリエステル系繊維を得た。

【0077】実施例1～6及び比較例1～3で得られた繊維について、強伸度、熱収縮率、限界酸素濃度、ドリップ性を測定した結果を表1に示す。

【0078】

【表1】

| | | 実施例 | | | | | | 比較例 | | |
|---------------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 |
| 繊度 (dtex) | | 52.0 | 54.0 | 50.0 | 49.0 | 52.0 | 53.0 | 51.2 | 54.0 | 52.0 |
| 強度 (cN) | | 2.5 | 2.6 | 2.5 | 2.0 | 2.1 | 2.3 | 2.4 | 2.7 | 2.5 |
| 伸度 (%) | | 82.0 | 85.0 | 82.0 | 66.0 | 69.0 | 58.0 | 83.1 | 58.0 | 78.0 |
| 200℃の収縮率 | | 16.0 | 20.5 | 17.1 | 19.0 | 19.5 | 17.8 | 3.5 | 21.0 | 6.1 |
| 最大収縮率 (%) | | 19.0 | 24.0 | 22.0 | 23.0 | 21.5 | 24.1 | 5.0 | 25.0 | 7.4 |
| 最大収縮温度 (℃) | | 210.0 | 215.0 | 208.0 | 213.0 | 220.0 | 217.0 | 225.0 | 220.0 | 220.0 |
| 限界酸素指数 | | 27.0 | 27.5 | 26.0 | 24.5 | 26.5 | 26.0 | 27.0 | 23.5 | 27.0 |
| ドリップ性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | △ | × |
| コールドセット性 | | 117 | 118 | 120 | 123 | 122 | 117 | 109 | 120 | 115 |
| カール保持力 【100℃セット】 | 初期長 (cm) | 14.6 | 14.4 | 14.7 | 14.0 | 13.9 | 14.9 | 15.3 | 14.8 | 15.1 |
| | 7日後 伸長率 (%) | 15.5 6.2 | 15.3 6.3 | 15.8 7.5 | 15.2 8.6 | 15.0 7.9 | 16.2 8.7 | 17.0 11.1 | 15.9 7.4 | 16.6 9.9 |
| アイロンセット性 | 融着 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 拂通り | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 縮れ／糸切れ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ | ○ | ○ | ○ |
| | ロッドアウト性 | △ | △ | △ | △ | △ | △ | ○ | △ | ○ |
| | カール保持性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

実施例のごとく、(A)成分としてポリアルキレンテレフタレートと(B)成分としてポリアリレートを所定量使用し、(C)成分として非ハロゲン系難燃剤を添加して得られる本発明の難燃性ポリエステル系繊維は、耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、かつ難燃性、耐ドリップ防止に優れていることが判る。それに対し、(C)成分として非ハロゲン系難燃剤を使用しなかった比較例2では難燃性に、(B)成分としてポリアリレートを使*

* 用しなかった比較例1およびその使用量が少なかった比較例3では耐ドリップ性に問題があることが判る。

【0079】

【発明の効果】本発明により、通常のポリエステル系繊維の耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、難燃性、ドリップ防止性、セット性に優れた難燃性ポリエステル繊維及びそれを用いた人工毛髪が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CC182 CF051 CF061 CF071
CF081 CF161 CP032 CP052
CP062 CP102 DL006 EU186
EU196 EW046 EW126 FD132
FD136 GK01
4L035 BB31 EE14 FF07 JJ18 JJ25
JJ26